Ueber die in den Pichurimbohnen enthaltenen fetten Bestandtheile.

von Dr. B. Sthamer.

Die Arbeit Marfson's *) über das feste Fett der Lorbeeren, nach welcher sich dieses, früher als Stearin beschriebene, als ein eigenthümliches Fett herausgestellt hatte, veranlafte mich, die den Lorbeeren so nahe stehenden Pichurimbohnen einer ähnlichen Untersuchung zu unterwerfen. Auch in diesen hatte Bonastre ein festes Fett gefunden und als Stearin bezeichnet, das aber, wie aus folgender, im akademischen Laboratorium zu Rostock angestellter Untersuchung hervorgehen wird, als ein eigenthümliches, dem *Laurostearin* gleich zusammengesetztes Fett betrachtet werden muß, wofür ich den Namen *Pichurimtalg* vorschlage.

Die erste Arbeit über die Pichurimbohnen verdanken wir, so viel mir bekannt, Kobes. **). Er untersuchte beide Arten, sowohl die großen, wie die kleinen, und fand darin ätherisches und fettes Oel, außerdem aber noch in den kleinen ein Fett von Talgconsistenz und dem sassafrasartigem Gerüche der Bohnen. Eine spätere Untersuchung ist von Bonastre***), er beschränkte sich auf die kleine Art der Bohnen und fand darin aetherisches Oel, Harz, Gummi, Zucker, butterartiges und festes Fett, welches letztere er, wie schon oben erwähnt, als Stearin beschreibt.

Die von mir zur Untersuchung verwandten Bohnen erhielt ich unter dem Namen : *Fabae pichurim majores*. Es waren

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI. S. 316.

**) Berl. Jahrbuch 1800. p. 68.

***) Journ. de Pharm. Tom XI. p. 1.

die von der äußeren Samenhülle befreiten Cotyledonen, von ungefähr 1 Zoll Länge und $\frac{1}{2}$ Zoll Breite, außen dunkelbraun, die convexe Seite mit einer runzligen, die concave mit einer glatten Haut bedeckt, innen braun und weiß marmorirt, von starkem, sassafrasartigem Geruch und Geschmack. Sie wurden zerstoßen und das gelbbraunliche Pulver drei bis vier Mal mit starkem kaltem Weingeist ausgezogen, bis die abfiltrirte Flüssigkeit nur noch wenig gefärbt erschien. Die erhaltenen Tincturen zeigten eine rothbraune Farbe und stark sassafrasartigen Geruch, doch fand bei einer Concentration bis auf ungefähr $\frac{1}{3}$ ihres Volumens keine Ausscheidung irgend eines festen Körpers Statt. Erst bei fortgesetzter Concentration, theils durch Destillation, theils durch Stehenlassen an der Luft in einem weiten Gefäße, schied sich auf der Oberfläche ein in der Kälte fester, butterartiger Körper ab, während sich zugleich der Boden des Gefäßes mit einer Schicht eines rothbraunen Harzes bedeckte. Harz und Fett waren durch einen schwachen, rothbraunen, sauer reagirenden Weingeist getrennt. Der dunkelbraun gefärbte weiche Fettkuchen ward abgenommen, in Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht, filtrirt und darauf im Wasserbade bis zur vollständigen Verjagung des Alkohols erhitzt. Hierbei schied sich noch etwas Harz ab, das Fett wurde deshalb noch heiß filtrirt und stellte nun beim Erkalten eine braune, butterartige, durchaus nicht krystallinische Masse dar. Es besaß den eigenthümlichen Geruch der Bohnen im hohen Grade, reagirte sauer, löste sich leicht in Alkohol und Aether, brannte mit hellleuchtender Flamme und gab bei der trockenen Destillation Acrolein. Es ward darauf in einer Retorte mehrmals mit Wasser gekocht, um alle in Wasser löslichen Bestandtheilen, namentlich den braunen Farbstoff zu entfernen, wobei sich mit den Wasserdämpfen ein ätherisches Oel verflüchtigte; das übergehende Wasser war milchig und liefs beim Erkalten kleine Blätt-

chen von festem ätherischem Oel oder Pichurimcampher *) erkennen. Das auf diese Weise gereinigte Fett ward hierauf mit verdünnter Kalilauge gekocht, wodurch es sich sehr leicht verseifte und beim Erkalten einen zähen, braunen Seifenleim bildete. Letzterer durch Kochsalz zersetzt, lieferte eine harte, braun gefärbte Seife, aus der durch Chlorwasserstoffsäure eine braune, beim Erkalten festwerdende Säure abgeschieden wurde, die, obgleich mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, doch immer eine bräunliche Farbe behielt.

Die, wie erwähnt, mehrmals mit kaltem Weingeist ausgezogenen und dadurch zum größten Theil ihres Farbstoffes, Harzes, aetherischen Oeles und butterartigen Fettes beraubten Bohnen wurden nun wiederholt mit siedendem Alkohol von 0,81 behandelt und noch heifs zwischen erwärmten Platten ausgepresst. Aus den erkaltenden Tincturen schied sich sogleich eine große Menge eines schwach gelblich gefärbten, festen Fettes aus, dessen Quantität aber durch Abdestillation des Alkohols nicht wesentlich vermehrt wurde. Das so erhaltene unreine Fett ward auf ein Filter gebracht, wiederholt mit kaltem, starkem Alkohol ausgewaschen, alsdann in heifsem Alkohol gelöst und noch heifs in einem mit warmem Wasser umgebenen Trichter filtrirt. Beim Erkalten schied sich das Fett sogleich wieder aus und stellte abfiltrirt, ausgewaschen und durch Pressen zwischen Fließpapier getrocknet, fast ganz weisse, seidenglänzende Nadeln dar, die aber noch, wenn gleich nur im schwachen Grade, den sassafrasartigen Geruch der Bohnen besaßen. Es wurde deshalb noch mehrmals aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt, und lieferte so reinen Pichurimtalg in der Form blendend weisser, durchaus geruchloser Nadeln.

*) Mit der Untersuchung dieses festen und flüssigen ätherischen Oeles beschäftigt, hoffe ich bald etwas Näheres darüber mittheilen zu können.

Pichurintalgsäure. — Zur Darstellung dieser Säure wurde nach obiger Weise gereinigter Pichurintalg mit starker Kalilauge gekocht, bis es sich verseift und einen klaren Seifenleim gebildet hatte, was sehr leicht von Statten ging.

Die im Wasser und Alkohol leicht lösliche Seife ward alsdann zur Entfernung des überschüssigen Kali's wiederholt mit Kochsalz ausgesalzen, die weisse, harte, brüchlige Natronseife in Wasser gelöst und zu der kochenden Lösung so lange Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, bis sie vollkommen sauer reagirte und sich die Pichurintalgsäure als ein farbloses, beim Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrendes Oel abgeschieden hatte. Durch wiederholtes Schmelzen mit destillirtem Wasser von aller anhängenden Chlorwasserstoffsäure befreit und durch häufiges Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol gereinigt, ward ein Theil derselben zur Prüfung auf Oelsäure mit Bleioxyd digerirt und die entstandene Bleiseife mit kaltem Aether behandelt. Letzterer abfiltrirt, hinterliess keinen Rückstand und bewies dadurch die Abwesenheit der Oelsäure, da das ölsaure Bleioxyd leicht löslich in kaltem Aether.

Die Pichurintalgsäure löst sich sehr leicht in starkem Alkohol und Aether, kann aber nicht darans krystallisirt erhalten werden, wohl aber aus schwachem heissem Alkohol; beim Erkalten desselben krystallisirt sie in büschelförmig vereinigten, schneeweissen, seidenglänzenden Nadeln. Die alkoholische Lösung reagirt deutlich sauer. Sie schmilzt etwas niedriger wie der Talg bei 43° C. und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen, beinahe durchscheinenden, brüchigen Masse.

Die so erhaltene Säure ist das Hydrat, die wasserfreie besitzt nach der Analyse des Silbersalzes folgende Zusammensetzung :

24 Aeq. Kohlenstoff	=	1820,49	—	75,61
23 „ Wasserstoff	=	286,99	—	11,92
3 „ Sauerstoff	=	300,00	—	12,47
		<hr/>		
		2407,48	—	100,00.

Die Zusammensetzung der Säure im Hydratzustande, wie sie aus ihren Verbindungen abgeschieden wird, wurde in folgenden Elementaranalysen gefunden :

- I. 0,2435 Grm. Säurehydrat gaben 0,637 Kohlensäure und 0,261 Wasser.
 II. 0,319 Grm. Säurehydrat gaben 0,837 Kohlensäure und 0,343 Wasser.
 III. 0,286 Grm. Säurehydrat gaben 0,750 Kohlensäure und 0,309 Wasser.
 IV. 0,271 Grm. Säurehydrat gaben 0,710 Kohlensäure und 0,289 Wasser.

In 100 Theilen giebt diefs :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff =	71,93	— 72,15	— 72,11	— 72,04
Wasserstoff =	11,91	— 11,95	— 12,00	— 11,85
Sauerstoff =	16,16	— 15,90	— 15,89	— 16,11
	100,00	— 100,00	— 100,00	— 100,00.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

		berechnet :	gefunden :
24 Aeq. Kohlenstoff =	1820,49	— 72,24	— 72,06
24 „ Wasserstoff =	299,47	— 11,88	— 11,93
4 „ Sauerstoff =	400,00	— 15,88	— 16,01
	2519,96	— 100,00	— 100,00.

Die Säure enthält also im Hydratzustande ein Atom Wasser, das in den Salzen durch ein Aequivalent Basis vertreten wird.

Pichurimaltsaures Natron. — Es wird erhalten, wenn man zu einer concentrirten kochenden Auflösung von reinem kohlen-saurem Natron Pichurimaltsäure setzt, doch so, daß kohlen-saures Natron im Ueberschuß vorhanden. Die Kohlensäure wird unter Aufbrausen ausgetrieben und man erhält eine klare Auflösung, die man im Wasserbade zur staubigen Trockne abdampft. Durch Behandlung der feinerriebenen, trockenen Masse mit

kochendem, absolutem Alkohol erhält man eine klare Auflösung des pichurimalgsauren Natrons, während das überschüssige kohlen- saure Natron ungelöst zurückbleibt. Die heisse Auflösung gesteht beim Erkalten sogleich zu einer weissen, undurchsichtigen Gallerte und hinterläßt im Wasserbade zur Trockne verdampft ein weisses Pulver, das sich leicht in Alkohol und Wasser löst, aber aus keinem krystallisirt erhalten werden kann.

Durch doppelte Zersetzung lassens ich mehrere pichurimalg- saure Salze daraus darstellen.

Pichurimalgsaures Silberoxyd. — Es ist gut ausge- waschen und getrocknet ein weisses, dem Licht ausgesetzt eine röthliche Farbe annehmendes Pulver, das sich sehr leicht in Am- moniak löst. Es wurde erhalten durch Zersetzung einer schwach alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit einer vollkommen neutralen Auflösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd. Der Niederschlag ist weifs, höchst voluminös und setzt sich schwer ab.

Von dem bei 100° C. getrockneten Salze gaben :

- I. 0,2575 Grm. 0,0905 metallisches Silber, entsprechend 0,0972 Silberoxyd.
- II. 0,4835 Grm. 0,1705 metallisches Silber, entsprechend 0,18312 Silberoxyd.
- III. 0,5410 Grm. 0,190 metallisches Silber, entsprechend 0,2040 Silberoxyd.

Diefs giebt als Atomgewicht und Procentgehalt an Silber- oxyd und Säure :

	Atomgewicht.		Silberoxyd.		Säure.
I.	2393,99	—	37,75	—	62,25
II.	2381,08	—	37,85	—	62,15
III.	2397,99	—	37,70	—	62,30

Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben :

- I. 0,408 Grm. Silbersalz 0,698 Kohlensäure und 0,280 Wasser.

II. 0,339 Grm. Silbersalz 0,579 Kohlensäure und 0,224 Wasser.

Dieſs entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	= 47,04	= 46,97
Wasserstoff	= 7,62	= 7,34
Sauerstoff	= 7,57	= 7,92
Silberoxyd	= 37,77	= 37,77
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Hieraus ergibt ſich für das Silbersalz die Formel :

in 100 Theilen

24 Aeq. Kohlenstoff	= 1820,49	= 47,17
23 „ Wasserstoff	= 286,99	= 7,44
3 „ Sauerstoff	= 300,00	= 7,78
1 „ Silberoxyd	= 1451,60	= 37,61
	<hr/> 3859,08	<hr/> 100,00.

Pichurintalg. Die Methode der Darstellung iſt oben erwähnt worden; verſucht man ihn durch Pressen des erwärmten Pulvers zwischen heißen Platten oder durch Auskochen mit Wasser auszuziehen, ſo gelangt man zu keinem genügenden Resultate. Im erſtern Falle erhält man gar kein Fett, bloß der Preßbeutel wird etwas fettig; im andern Falle hindert die ſchleimige, gelatinöſe Beſchaffenheit der Abkochung ebenfalls eine vollkommene Ablagerung des Fettes auf der Oberfläche. Am zweckmäßigſten verfährt man daher, die gepulverten Bohnen zuerſt zur Entfernung des butterartigen Fettes, Harzes und Farbstoffes mit kaltem Alkohol zu behandeln und dann das feſte Fett durch heißen Alkohol auszuziehen. Der Pichurintalg iſt faſt unlöslich in ſtarkem, kaltem Alkohol, ſchwerlöslich in kaltem absolutem; leichtlöslich dagegen in kaltem Aether. Auch in heißem Alkohol löſt er ſich ſehr leicht, beim Erkalten faſt voll-

kommen wieder in kleinen, häufig stern- und baumartig gruppirten Nadeln herauskrystallisirend. Aus Aether krystallisirt er seiner Leichtlöslichkeit wegen schwierig, doch tritt die Krystallisation sogleich ein, wenn man der ätherischen Lösung etwas Alkohol hinzufügt. Beim langsamen Verdunsten des Aethers erhält man ihn in schönen, häufig büschelförmig vereinigten Nadeln. Er schmilzt bei 45° — 46° C. und erstarrt bei 23° C. Beim Erstarren bilden sich in der geschmolzenen Masse zuerst nach und nach kleine scheibenförmige, mit concaver Oberfläche versehene weisse Körper, bis diese bei zunehmender Abkühlung scheinbar zusammenfliessen. Das Ganze bildet alsdann eine weisse, stearinartige Masse, mit unebener, durch lauter kleine Vertiefungen entstandener Oberfläche. Betrachtet man aber diese kleinen Vertiefungen mit der Loupe, so sieht man, daß sie aus concentrisch geordneten, von dem tiefsten Punkte ausgehenden Nadeln bestehen. Der geschmolzene Talg ist brüchig, zerreiblich, geruchlos und verbrennt mit hellleuchtender Flamme. Bei der trocknen Destillation liefert er Acrolein, aber keine Fettsäure, er enthält also keine Oelsäure, wohl aber Glycerin. Letzteres wurde noch durch Digestion des 'Talgcs' mit basisch essigsaurem Bleioxyd und Wasser, Entfernung des überschüssigen Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats nachgewiesen. Es blieb ein gelber, süßser Syrup zurück, der alle Eigenschaften des Glycerins zeigte.

Mit Kupferoxyd verbrannt gaben :

- I. 0,3373 Grm. Pichurimtalg 0,9095 Kohlensäure und 0,350 Wasser.
- II. 0,387 Grm. Pichurimtalg 1,04 Kohlensäure und 0,399 Wasser.
- III. 0,161 Grm. Pichurimtalg 0,433 Kohlensäure und 0,165 Wasser.
- IV. 0,399 Grm. Pichurimtalg 1,075 Kohlensäure und 0,405 Wasser.

V, 0,210 Grm. Pichurintalg 0,565 Kohlensäure und 0,211 Wasser.

In 100 Theilen entspricht diefs :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	74,15 —	73,88 —	73,96 —	74,07 —	73,98
Wasserstoff	11,53 —	11,45 —	11,39 —	11,28 —	11,16
Sauerstoff	14,32 —	14,67 —	14,65 —	14,65 —	14,86
	100,00 —	100,00 —	100,00 —	100,00 —	100,00

Legen wir hierbei für die Zusammensetzung des Glycerins die Formel zu Grunde, die zuerst von Stenhouse bei dem Palmitin angenommen wurde, und für die Berzelius den Namen *Lipyl oxyd* *) vorgeschlagen hat, indem er annimmt, daß diefs die eigentliche Zusammensetzung der Base in den Fetten sey, nämlich $C_3 H_2 O$, so gelangen wir zu folgender mit der Analyse des Pichurintalges übereinstimmender Formel :

Der nach dieser Formel berechnete Procentgehalt stimmt mit der Analyse des Talges ziemlich nahe überein.

	berechnet :	gefunden :
27 Aeq. Kohlenstoff	$= 2018,05 = 74,20$	$= 74,01$
25 „ Wasserstoff	$= 311,95 = 11,30$	$= 11,36$
4 „ Sauerstoff	$= 400,00 = 14,50$	$= 14,63$
	2760,00	100,00
		100,00.

Vergleicht man mit dieser Zusammensetzung die Formel, die Marfson für das feste Fett der Lorbeeren, des Laurostearin $= C_{27} H_{25} O_4$ aufgestellt hat, so ergibt sich, daß beide Fettarten identisch sind. Auch in ihren Eigenschaften stimmen beide überein, und wenn der Schmelzpunkt um 1° differirt, so ist diefs wohl nur ein Beobachtungsfehler; so wie das für die

*) Berzelius Jahresbericht. Jahrg. 23 p. 405.

Pichurimalgsäure gefundene etwas niedrigere Atomgewicht wohl nur darin seinen Grund hat, daß das Silbersalz nicht hinlänglich ausgewaschen. Das einzig Abweichende ist wohl nur die Angabe Marfsons, daß die Laurostearinsäure nicht aus schwachem heißem Alkohol krystallisire, während bei der Pichurimalgsäure stets beim Erkalten der Lösung eine reichliche Krystallisation wahrgenommen wurde.

Die Säuren des Cocosnufsöls; von Dr. H. Fehling.

Das Cocosnufsöl ist neuerdings, so wie auch das Palmöl, ein so bedeutender und allgemein verbreiteter Handelsartikel geworden, daß man es jetzt an sehr vielen Orten zur Lichter- und Seifenfabrikation verwendet.

Vor einigen Jahren hat Bromeis*) aus dem festen Fett eine bei 35° schmelzende Fettsäure abgeschieden, die Cocinsäure; mein Zweck war zuerst, bei der Darstellung dieser Säure auch die flüchtigen Säuren zu untersuchen, welche diesem Fett einen so besonders charakteristischen Geruch verleihen. Im Laufe der Untersuchung zeigte sich nun, daß sich zwei flüchtige Säuren, die Capronsäure und die Caprylsäure im Cocosnufsöl vorfinden, von denen besonders die erstere, in geringerer Menge als die zweite vorhanden, den eigenthümlichen Geruch des Oels zeigte. Beide Säuren sind schon untersucht, erstere ward von Chevreul aus der Kuhbutter abgeschieden, letztere ward von Lerch**) auch in der Butter gefunden; unsere Kenntniß dieser

*) Diese Annal. Bd. XXXV. S. 277.

**) Diese Annal. Bd. XXXIX S. 213.